BEITRAGE

ZUR

KENNTNISS DES BERBERINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IN BADEN

VON

JOSEF COURT

AUS MAYEN.

HALLE A. S.

GEBAUER-SCHWETSCHKE'SCHE BUCHDRUCKEREI.

1883.

BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DES BERBERINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IN BADEN

VON

JOSEF COURT

AUS MAYEN.

HALLE A. S.

GEBAUER-SCHWETSCHKE'SCHE BUCHDRUCKEREI.

1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0195

Obwohl das Berberin schon frühzeitig die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen und Veranlassung zu vielfachen Analysen und Versuchen gegeben hat, so ist es bisher doch noch nicht gelungen, für dasselbe eine empirische Formel aufzustellen, die als zweifellos richtig anerkannt wird.

Fleitmann [1]) hat für die Zusammensetzung des Berberins die Formel $C_{42}H_{40}N_2O_{11}$ angenommen, Henry [2]) $C_{21}H_{19}NO_5$, Stas $C_{22}H_{19}NO_5$, während endlich Perrins [3]) u. Hlasiwetz [4]) sich für $C_{20}H_{17}NO_4$ entschieden haben.

Fast noch grösser sind die Differenzen, welche in den Angaben über die Salze und sonstigen Abkömmlinge dieser Base obwalten.

Zur Aufklärung der mannichfachen Widersprüche, welche die über das Berberin vorliegende Literatur aufweist, schien es mir zunächst geboten, die Ungewissheit über die Zusammensetzung desselben zu beseitigen, indem ich mich bemühte festzustellen, welche von den angeführten Formeln die wirkliche Zusammensetzung der Base ausdrückt.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich ein von F. E. Merk in Darmstadt und F. Trommsdorf in Erfurt bezogenes Berberin. Obwohl dieses Präparat als „purissimum“ bezeichnet, allen Anforderungen, welche bis jetzt an reines Berberin gestellt wurden, vollständig genügte, krystallirte ich jedoch, der grösseren Sicherheit wegen, dasselbe wiederholt

1) Annal. ch. Pharm. 59 S. 160.
2) Annal. ch. Pharm. 115 S. 132.
3) Annal. ch. Pharm. Suppl. 2 S. 171.
4) Annal. ch. Pharm. Suppl. 2 S. 196.

aus Alkohol um. Beim Abkühlen der heissgesättigten Lösung oder beim Ueberschichten derselben mit Aether gelingt es indessen nur sehr schlecht, die Base in Gestalt von grösseren Krystallen zu erhalten, da sich dieselbe hierbei als ein hellgelbes, aus ganz feinen glänzenden Krystallnadeln bestehendes Pulver abscheidet. Ueberlässt man hingegen eine kalt gesättigte, mittels 92% Alkohol bereitete Lösung der freiwilligen Verdunstung, so erhält man ohne Schwierigkeit eine genügende Menge von gut ausgebildeten Krystallen.

Das Berberin krystallisirt in gelbbraunen harten Nadeln, die sich durch lebhaften Glanz auszeichnen und vier Moleküle Wasser enthalten, welche bei 110° entweichen.

1) 0,2840 gr Subst. verloren beim Trocknen 0,0497 gr.
2) 0,6221 „ „ „ „ „ 0,1095 „
3) 0,417 „ „ „ „ „ 0,0732 „

In 100 Theilen

	gefunden			berechnet für
	1	2	3	$C_{20}H_{17}NO_4+4H_2O$
H_2O :	17,5	17,62	17,55	17,69

Entwässert schmilzt das Berberin nicht, sondern zersetzt sich unter Schwärzung bei einer oberhalb 200° liegenden Temperatur.

Die Analyse des wasserfreien Salzes lieferte folgende Daten:

I. 0,3452 gr Substanz lieferten 0,1647H^2O u. 0,90273CO^2
II. 0,161 „ „ „ 0,09747H^2O u. 0,4235CO^2
III. 0,3351 „ „ „ 0,1566H^2O u. 0,87743CO^2

In 100 Theilen

	I.	II.	III.
H.	5,27	5,15	5,19.
C.	71,32	71,73	71,41.

Der Gehalt an Stickstoff wurde durch Erhitzen der entwässerten Substanz mit Natronkalk in einem Schnabelrohre, als Ammoniak, sowohl maass- wie auch gewichtsanalytisch bestimmt; im ersten Falle wurde das sich entwickelnde NH^3 in verd. H^2SO^4 von genau bekanntem Gehalte geleitet und der Säure-Ueberschuss mittelst Normal-Barytwasser

zurücktitrirt, im zweiten Falle wurde das Gas von verd. HCl anfgenommen und das gebildete Hydrochlorat als Platin zur Wägung gebracht.

1) 0,4021 gr Substanz ergaben 0,02162 NH^3 = 0,0178 N
2) 0,3190 „ „ „ 0,206 Pt = 0,0146 N

In 100 Theilen I 4.42 N; II 4/57 N.

Die Zahlen, welche bei diesen Analysen von mir ermittelt worden, sprechen in Folge der guten Uebereinstimmung sehr für die Berberin-Formel $C_{20}H_{17}NO_4$ von Perrins & Hlasiwetz, welche verlangt: C 71,64; H 5,074 N 4,179,
wogegen die Formel Fleitmann's: C 67,38 H 5,34 N 3,74,
„ „ „ Henry's: C 69,04 H 5,205 N 3,83,
„ „ „ von Stas: C 70,02 H 5,04 N 3,71
erfordert.

Von mir gefunden im Mittel: C 71,49 H 5,2 N 4,49.

Um jedoch einerseits die Richtigkeit obiger Formel zu bestätigen und andererseits nachzuweisen, dass das von Perrins & Hlasiwetz angenommene atomistische Verhältniss der einzelnen Elemente zu einander auch thatsächlich der Molecülargrösse des Berberins entspreche; analysirte ich noch folgende Salze des Berberins, welche sich alle durch gute Krystallisations-Fähigkeit auszeichnen.

1) Salpetersaures Berberin: $C_{20}H_{17}NO_4HNO_3$.

Dieses Salz, welches von Fleitmann & Perrins genau beschrieben worden ist, eignet sich sehr gut zur Analyse und kann auch leicht in reinem Zustande erhalten werden, da dasselbe bei einem geringen Ueberschusse von freier Salpetersäure in Wasser, wie auch in Alkohol so wenig löslich ist, dass es ohne bemerklichen Verlust an Material wiederholt umkrystallisirt werden kann. Zu seiner Darstellung versetzte ich eine concentrirte heisse Lösung des reinen Berberins in Alkohol mit verd. Salpetersäure im geringen Ueberschusse und krystallisirte das sich ausscheidende Krystallpulver mehrmals aus heissem Wasser um. Es resultirten hierbei wohl ausgebildete Nadeln, die eine goldgelbe Farbe und schönen Seidenglanz besassen; beim

Erhitzen derselben auf 100 bis 110°, nachdem sie bei gewöhnlicher Temperatur gut getrocknet waren, war eine Gewichtsabnahme nicht zu bemerken, Krystallwasser konnte mithin nicht vorhanden sein, wie auch schon von Fleitmann nachgewiesen worden ist. Bei 155° entwickelten sich rothe Dämpfe, während bei noch höherer Temperatur eine vollständige Zersetzung unter Schwärzung eintrat, ohne dass jedoch das Salz vorher schmilzt.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen.

1) 0,2714 gr Substanz lieferten { 0,1116 H^2O = 0,0124 H ; 0,59803 CO^2 = 0,1631 C
2) 0,2545 „ „ „ { 0,1089 H^2O = 0,121 H ; 0,56173 CO^2 = 0,1532 C
3) 0,2511 „ „ „ { 0,108 H^2O = 0,0120 H ; 0,5548 CO^2 = 0,1513 C

In 100 Theilen

	gefunden			berechnet für
	I	II	III	$C_{20}H_{17}NO_4 . HNO_3$
H:	4,56	4,75	4,77	4,52
C:	60,09	60,19	60,25	60,301

2) Saures schwefelsaures Berberin:
$C_{20}H_{17}NO_4 . H_2SO_4$.

Das saure schwefelsaure Berberin wird nach den Angaben von Fleitmann, welcher dieses Salz zuerst dargestellt und untersucht hat, am besten aus dem salzsauren Berberin, dessen Lösung mit Schwefelsäure zu versetzen ist, gewonnen. Es enthält kein Krystallwasser, ist in kaltem Wasser sehr schwer, etwas leichter in Alkohol löslich, zersetzt sich beim Erhitzen ohne vorherige Schmelzung und besteht aus feinen glänzenden Nadeln, die sich aus ihren Lösungsmitteln in sternförmiger Gruppirung ausscheiden.

Das Salz wurde von mir analog dem salpetersauren Berberin durch Zufügen eines geringen Ueberschusses von verd. Schwefelsäure zu einer heissen alkoholischen Lösung des reinen Berberins dargestellt und dann mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab nachstehende Zusammensetzung:

1) 0,3501 gr Substanz lieferten { 0,12213 H^2O = 0,01357 H / 0,61564 CO^2 = 0,1679 C

2) 0,2463 „ „ „ { 0,09864 H^2O = 0,01096 H / 0,4987 CO^2 = 0,136 C

3) 0,2902 „ „ „ { 0,1146 H^2O = 0,01274 H / 0,5885 CO^2 = 0,1605 C

4) 0,2931 gr Subst. lieferten 0,3603 $BaSO_4$ = 0,06616 H_2SO_4

5) 0,274 „ „ „ 0,3369 „ = 0,06188 „

In 100 Theilen

	gefunden					berechnet für
	1	2	3	4	5	$C_{20}H_{17}NO_4.H_2SO_4$
H	4,44	4,45	4,39			4,38
C	55,03	55,21	55,30			55,42
H^2SO^4	—	—	—	22,57	22,58	22,63.

3) Salzsaures Berberin: $C_{20}H_{17}NO_4.HCl+_2H^2O$.

Die Angaben, welche über die Eigenschaften und die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsauren Berberins in der Literatur vorliegen, sind ziemlich widersprechender Natur; nach einigen derselben soll z. B. das Salz $2^1/_2$, nach anderen dagegen 3 Mol. Wasser enthalten. Zur Aufklärung der verschiedenen Angaben und zum näheren Studium der Eigenschaften dieser Verbindung suchte ich auf zwei verschiedene Darstellungsweisen reines Material zu erhalten, indem ich einerseits das Präparat aus reinem Berberin herstellte, während ich andererseits käufliches Salz durch mehrfache Umkrystallisationen von etwa vorhandenen Verunreinigungen befreite.

In beiden Fällen bestanden die zum Theil wohl ausgebildeten Krystalle des erhaltenen salzsauren Berberins aus gelben glänzenden Nadeln, welche nur 2 Mol. Wasser enthielten und die im Vergleiche zu den beiden vorher beschriebenen Berberinsalzen sich sehr leicht in heissem Wasser und Alkohol lösten. Auf 100° erhitzt, nimmt das Salz eine gelblichrothe Farbe an und verliert sein Krystallwasser vollständig, doch ist bei Bestimmung von letzterem genau darauf zu achten, dass die Temperatur ganz allmälig auf 100° und nicht höher gesteigert wird, weil sowohl beim schnellen Erhitzen auf 100°, als auch bei längerem Trocknen

über diese Temperatur hinaus, stets eine mehr oder minder tief eingreifende Zersetzung stattfindet, wobei die Farbe in braunschwarz übergeht. Beim Erhitzen über 110° schwärzt sich das Salz vollkommen, jedoch ohne zu schmelzen.

Der Wassergehalt der lufttrocknen Substanz stellte sich folgendermassen.

1) 0,5204 gr Substanz verloren bei 100° = 0,0469 gr
2) 0,402 „ „ „ „ „ = 0,0374 „
3) 0,2657 „ „ „ „ „ = 0,0239 „
4) 0,5326 „ „ „ „ „ = 0,0506 „

In 100 Theilen gefunden: 9,01—9,30—8,99—9,50.
Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4.HCl+2H^2O$ = 8,83 % H^2O.

Die Analyse des wasserfreien Salzes lieferte folgende Daten:

1) 0,3298 gr Substanz ergaben { 0,1472 H^2O = 0,01635 H ; 0,7647 CO^2 = 0,20855 C
2) 0,2275 „ „ „ { 0,1032 H^2O = 0,01147 H ; 0,5445 CO^2 = 0,1485 C
3) 0,2875 „ „ „ { 0,1268 H^2O = 0,01409 H ; 0,6802 CO^2 = 0,1855 C
4) 0,1656 „ „ „ 0,0629 AgCl = 0,01556 Cl
5) 0,3548 „ „ „ 0,13726 AgCl = 0,03396 Cl
6) 0,2398 „ „ „ 0,09217 AgCl = 0,0228 Cl

In 100 Theilen

	gefunden			berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4.HCl$
H:	5,05	4,99	4,908	4.84
C:	64,41	64,7	64,52	64,602
Cl:	9,39	9,57	9,508	9,55

Vergleicht man nun in beifolgender übersichtlichen Zusammenstellung, die bei der Verbrennung des Berberins und seiner Salze von mir erzielten Resultate mit denjenigen, welche die von Hlasiwetz & Perrins angenommene Formel verlangt, so findet sich in allen Punkten eine so grosse Uebereinstimmung, dass ich dadurch glaube auch berechtigt zu sein, genannte Formel $C_{20}H_{17}NO_4$ als endgültig richtig für die Zusammensetzung des Berberins betrachten zu dürfen.

Berberin. $C_{20}H_{17}NO_4$

Gefunden im Mittel		Berechnet für
5,20	H	5,074
71,48	C	71,64
4,49	h	4,179

Salpetersaures Berberin. $C_{20}H_{17}NO_4.HNO_3$

Gefunden im Mittel		Berechnet
4,69	H	4,52
60,18	C	60,301

Saures schwefelsaures Berberin. $C_{20}H_{17}NO_4H_2SO_4$

Gefunden im Mittel		Berechnet
4,42	H	4,38
55,18	C	55,42
22,58	H_2SO_4	22,63

Salzsaures Berberin. $C_{20}H_{17}NO_4.HCl.$

Gefunden im Mittel		Berechnet
4,982	H	4,84
64,54	C	64,602
9,486	Cl	9,55

Hydroberberin und seine Derivate.

Obwohl durch die obigen Analysen mir eine genügende Aufklärung über die Zusammensetzung des Berberins geworden war, so hielt ich es doch für den Verlauf meiner Arbeit von Interesse, auch das Hydroberberin und seine Salze etwas näher zu studiren.

Im Jahre 1861 wurde zuerst von Hlasiwetz & v. Gilm[1]) das Hydroberberin dargestellt und beschrieben. Diese Forscher fanden nämlich, dass bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf eine wässerige Lösung von Berberin allmälig die intensiv roth-gelbe Farbe verschwindet und dass nach vollständiger Entfärbung sich kein Berberin mehr in Lösung befindet, dagegen aber ein Körper in der

1) Annal. ch. Ph. Suppl. 2 191.

Flüssigkeit enthalten ist, welcher sich schon durch sein Aussehen wesentlich von dem Berberin unterscheidet. Diesen neuen Körper belegten sie mit dem Namen „Hydroberberin“, ertheilten ihm, auf Grund von vorgenommenen Analysen, die Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ und stellten ihn in grösserer Menge dar, indem sie ein Gemisch, bestehend aus 6 Th. Berberin, 100 Th. Wasser, 10 Th. reiner Schwefelsäure und 20 Th. Eisessig, mit einer reichlichen Menge granulirtem Zink versetzten und dann dasselbe in einem Kolben am Rückflusskühler solange erhitzten, bis die dunkle Färbung verschwunden und eine Farbenveränderung nicht mehr wahrzunehmen war, was nach 1 bis 2 Stunden einzutreten pflegte.

„Der Zusatz von Essigsäure diente nur dazu, das sich bildende schwefelsaure Berberin schnell in Lösung zu bringen.“

Die Flüssigkeit wurde sodann heiss filtrirt, mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt und das hierbei sich ausscheidende Hydroberberin, nach dem Auswaschen und Trocknen, so oft aus Alkohol umkrystallisirt, bis vollständig farblose Krystalle resultirten.

Zur Erzielung einer besseren Ausbeute wich ich von diesem Verfahren zur Darstellung des Hydroberberins insofern ab, als ich an Stelle von 6 Th. nur 3 Th. Berberins verwendete und die Einwirkung unter Erwärmung im Wasserbade sich vollziehen liess. Nach drei bis vier Stunden ist hierbei erst, unter dem Einflusse des sich entwickelnden Wasserstoffgases, die Ueberführung des Berberins in Hydroberberin vollendet und hat die anfangs dunkelbraune, stark schäumende Flüssigkeit eine lichte, weingelbe, sich nicht mehr verändernde Farbe angenommen. — Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so filtrire man schnell ab und versetze das Filtrat mit Ammoniak im Ueberschusse, wodurch das gebildete Hydroberberin in Gestalt eines grau-weissen flockigen Niederschlages ausgeschieden wird, während das Zinkoxyd zum grössten Theile durch das überschüssige Ammoniak in Lösung verbleibt. Den Niederschlag sammele man auf einem Filter, wasche ihn erst gut mit verd. Ammoniak, dann zur Entfernung des Ammoniaks mit etwas

Alkohol aus und löse ihn nach dem Abtropfen in möglichst wenig siedendem Weingeiste auf. Die Krystalle des Hydroberberins, welche sich nach der Filtration beim Erkalten ausscheiden, sind noch etwas gelb gefärbt und müssen zur vollständigen Reinigung nochmals aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Lässt man in derselben Weise nascirenden Wasserstoff auf eine heiss gesättigte oder concentrirte Lösung von Berberin einwirken, so erhält man ein Hydroberberin, das durch Ammoniak in dunkelgrau bis grauschwarzen Flocken abgeschieden wird, die sich dann in Alkohol nicht mit weingelber, sondern dunkelbrauner Farbe lösen und die selbst nach der Umkrystallisation noch gefärbte Krystalle liefern. Mit Hülfe von Thierkohle gelingt es zwar ein tadelloses Präparat zu erzielen, doch ist die Ausbeute in diesem Falle weit geringer. In concentrirter oder übersättigter Lösung scheint mithin nicht alles Berberin durch nascirenden Wasserstoff in Hydroberberin verwandelt zu werden, die dunkle Farbe der Lösung, vor Allem aber die geringere Ausbeute deuten vielmehr auf eine theilweise anderweitige Umsetzung, oder auf eine Zersetzung hin. Es ist mir indessen trotz mehrfachen Versuchen nicht gelungen, festzustellen, welche andere Produkte hierbei neben dem Hydroberberin gebildet werden, oder den Nachweis zu führen, in welcher Art und Weise der nascirende Wasserstoff auf concentrirte Berberinlösungen einwirkt, da ich ausser dem Hydroberberin einen einheitlichen Körper nicht zu isoliren vermochte.

In reinem Zustande bildet das Hydroberberin farblose, körnige oder nadelförmige Krystalle, die sich beim längeren Aufbewahren am Lichte schwach gelblich färben. Bei gewöhnlicher Temperatur sind dieselben in Wasser nur schwer zu einer farblosen Flüssigkeit löslich, etwas leichter lösen sie sich in Alkohol. Die anfangs ganz ungefärbte Lösung nimmt bei längerem Stehen am Lichte oder bei anhaltendem Kochen eine gelbe Färbung an.

Mit heissem, absolutem Alkohole geben die Krystalle eine übersättigte Lösung, aus der sich beim vorsichtigen Erkalten keine Krystalle ausscheiden; setzt man jedoch

etwas Wasser zu oder einen Krystall von Hydroberberin, so erfolgt die Abscheidung sofort. Das Hydroberberin hat ebenso wie das Berberin einen basischen Charakter, verbindet sich mit Säuren leicht zu meistens gut krystallisirenden Salzen, aus deren Lösungen die Base durch Kali oder Ammoniak in weissen Flocken, die sich käsig zusammenballen, abgeschieden wird. Beim Erhitzen auf 100° erleidet dasselbe keine Veränderung, es enthält kein Krystallwasser, schmilzt bei 167° zu einer gelblichen Flüssigkeit, die, noch höher erwärmt, eine Zersetzung erleidet. In der mir zu Gebote stehenden Literatur waren keine Angaben über den Schmelzpunkt des Hydroberberins aufzufinden.

Die Resultate, welche ich bei der Analyse der getrockneten Krystalle erzielte, stehen mit der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ in gutem Einklange. Bestätigt wurde dieselbe noch durch die Elementaranalysen des salzsauren und des salpetersauren Salzes, welche ich mir zur Controllirung der Formel nach den Angaben von Hlasiwetz und v. Gilm darstellte.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanzen ergaben folgende Daten:

Hydroberberin.

1) 0,273 gr Substanz lieferten { 0,1548 H^2O = 0,0172 H ; 0,708 CO^2 = 0,1931 C

2) 0,2455 gr „ „ { 0,1404 H^2O = 0,0156 H ; 0,6354 CO^2 = 0,1733 C

3) 0,2632 gr „ „ { 0,1449 H^2O = 0,0161 H ; 0,6805 CO^2 = 0,1856 C

Salzsaures Hydroberberin.

1) 0,197 gr Substanz lieferten { 0,106 H^2O = 0,0118 H ; 0,4591 CO^2 = 0,1252 C

2) 0,402 gr „ „ { 0,2178 H^2O = 0,0242 H ; 0,945 CO^2 = 0,2565 C

3) 0,2531 gr „ „ { 0,1373 H^2O = 0,01526 H ; 0,5918 CO^2 = 0,1614 C

4) 0,3173 gr „ „ 0,1218 Ag Cl = 0,03014 Cl

5) 0,3905 gr „ „ 0,1387 Ag Cl — 0,0371 Cl

Salpetersaures Hydroberberin.

1) 0,2084 gr Substanz lieferten { 0,1043 H^2O = 0,01159 H / 0,4528 CO^2 = 0,1235 C

2) 0,2397 gr „ „ { 0,1206 H^2O = 0,0134 H / 0,5214 CO^2 = 0,1422 C

In 100 Theilen

		Berechnet	Gefunden
Hydroberberin $C_{20}H_{21}NO_4$	H	6,19	6,30—6,35—6,11
	C	70,19	70,73—70,59—70,51

		Berechnet	Gefunden
Salzsaures Hydroberberin $C_{20}H_{21}NO_4 . HCl$	H	5,86	5,99—6,01—6,03
	C	63,91	63,55—63,80—63,76
	Cl	9,45	9,49—9,50

		Berechnet	Gefunden
Salpetersaures Hydroberberin $C_{20}H_{21}NO_4 . HNO_3$	H	5,47	5,54—5,59
	C	59,70	59,26—59,32

Einwirkung von Jodäthyl auf eine alkoholische Lösung von Berberin.

Die Veränderungen, welche das Berberin bei der Einwirkung von Jodäthyl erleidet, sind bis jetzt nicht allein wenig studirt worden, sondern es weichen auch die Angaben, welche die Literatur hierüber aufweist, sehr von einander ab. Nach Henry[1]) soll sich beim Erwärmen von Jodäthyl mit Berberinsalz ein Aethylberberinsalz bilden; Perrins & Jörgensen[2]) hingegen geben an, beim Erhitzen von Jodäthyl oder Jodmethyl mit Berberinsalz nur jodwasserstoffsaures Berberin erhalten zu haben.

Ich habe nun diese Versuche wiederholt, einerseits um die Richtigkeit der einen oder anderen Angabe zu prüfen, andererseits weil ich hoffte, durch die entstehenden Produkte einen Aufschluss über den Charakter oder die chemische Natur des Berberins zu erhalten.

Zu diesem Zwecke vermischte ich eine heiss gesättigte alkoholische Lösung von Berberin mit frisch bereitetem,

1) Annal. ch. Ph. 115 S. 132.
2) Annal. ch. Ph. Suppl. 2 S. 183.

farblosen Jodäthyl im Ueberschusse und liess unter Abschluss des Lichtes und zeitweiligem kräftigem Umschütteln 24 Stunden lang in der Kälte einwirken. Es wurde hierbei ganz allmälig ein hellgelbes Pulver ausgeschieden, welches auf einem Filter gesammelt und mittelst Alkohol durch fleissiges Auswaschen von dem anhaftenden Jodäthyl vollständig befreit, bei der Umkrystallisation aus verd. Alkohol schöne Krystalle lieferte, die sich in Gestalt von hellgelben, glänzenden Nadeln ausschieden. Beim Erhitzen derselben auf 100—120° war weder eine Gewichtsabnahme, noch eine Zersetzung oder Veränderung der Farbe wahrzunehmen; aus verd. Alkohol nochmals umkrystallisirt, ergaben sie, nach dem Trocknen bei 100° der Elementaranalyse unterworfen, folgende Daten:

1) 0,2303 gr Substanz lieferten { 0,0834 H^2O = 0,00926 H ; 0,4367 CO^2 = 0,1191 C
2) 0,3032 gr „ „ { 0,1172 H^2O = 0,01302 H ; 0,574 CO^2 = 0,15655 C
3) 0,227 gr „ „ { 0,0835 H^2O = 0,00928 H ; 0,4334 CO^2 = 0,1182 C
4) 0,2805 gr „ „ 0,14235 Ag J = 0,07693 J
5) 0,363 gr „ „ 0,1843 Ag J = 0,09976 J
6) 0,2152 gr „ „ 0,1091 Ag J = 0,05898 J

In hundert Theilen

Gefunden			Berechnet für	
1.	2.	3.	$C_{20}H_{17}NO_4HJ$	$C_{20}H_{17}NO_4C_2H_5J$
H 4,02—	4,29—	4,09	H 3,89	H 4,48
C 51,71—	51,63—	52,07	C 51,83	C 53,75
J 27,42—	27,48—	27,40	J 27,43	J 25,81

Vergleicht man die von mir gefundenen Zahlen mit denjenigen, welche die procentische Zusammensetzung des jodwasserstoffsauren und des Jodäthyl-Berberins ausdrücken, so sprechen sie entschieden für die Formel $C_{20}H_{17}NO_4HJ$, besonders geht aus dem Unterschiede in dem Kohlenstoff- und Jodgehalte hervor, welche fast um 3% differiren, dass das vorliegende Produkt, welches, wie oben erläutert, sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Berberin in der Kälte gebildet hat, nicht als Jodäthyl-Berberin angesprochen werden kann.

Da indessen Henry angiebt, beim Erhitzen von Jodäthyl mit Berberin ein Aethylberberinsalz erhalten zu haben, so bemühte auch ich mich, dasselbe darzustellen und liess auf eine alkoholische Berberinlösung überschüssiges Jodäthyl in der Wärme einwirken, indem ich die Mischung 12 Stunden lang im Wasserbade unter Anwendung eines Rückflusskühlers, möglichst vor Licht geschützt, kochte und dann das überschüssige Jodäthyl sofort abdestillirte. Schon während der Operation schied sich auch in diesem Falle ein gelbes nach und nach an Menge zunehmendes Pulver aus. Ich sammelte dasselbe gemeinsam mit den kleinen, braungelben Krystallen, die sich erst nach der Abdestillation des überschüssigen Jodäthyls aus der eingeengten Flüssigkeit beim Erkalten gebildet hatten, auf einem Trichter, entfernte die anhaftende Mutterlauge durch Auswaschen mit Alkohol und krystallisirte dann aus verdünntem Weingeiste um. Die gelben glänzenden Nadeln, welche ich hierdurch erhielt, besassen nicht allein alle äusseren Eigenschaften, sondern sie erwiesen sich auch genau ebenso zusammengesetzt, als diejenigen Krystalle, welche ich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Berberin in der Kälte erhalten hatte; sie konnten mithin ebenfalls nur aus jodwasserstoffsaurem Berberin bestehen. Die Jodbestimmung ergab folgende Daten:

0,172 gr Substanz lieferten 0,08805 Ag J = 0,0476 J
0,1562 gr „ „ 0,08035 Ag J = 0,04343 J
0,2142 gr „ „ 0,10973 Ag J = 0,0593 J

Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4HJ$
27,61—27,80—27,68	J	27,43

Die Mutterlauge der letzten Krystalle zeigte sich bedeutend dunkler gefärbt, als dies bei derjenigen der ersten Bereitungsweise der Fall war. Diese Färbung konnte von dem Jodäthyl nicht herrühren, ausgenommen, dass während dem Erhitzen im Wasserbade keine Zersetzung stattgefunden, da dasselbe frisch bereitet, im farblosen Zustande zur Anwendung gekommen und der zugesetzte Ueberschuss gleich nach beendigter Einwirkung abdestillirt worden war. Hingegen lag die Vermuthung nahe, dass sich in der Mutterlauge noch ein Körper befinde, von dem die dunklere

Farbe derselben herrührte. Beim Eindampfen im Wasserbade, wobei die Färbung an Intensität wesentlich zunahm, schied sich denn auch ein braunrothes Pulver aus, aus dem sich beim Umkrystallisiren mit Alkohol kleine Krystalle erzielen liessen. — Die Jodbestimmung derselben ergab einen Gehalt von 52,9% J, deutete somit auf ein Perjodid hin.

Auf eine dritte Lösung von Berberin in Alkohol liess ich überschüssiges Jodäthyl in geschlossenen Röhren, die sich während 48 Stunden in kochendem Wasser befanden, einwirken, mithin gleichzeitig Druck und Wärme anwendend.

Nach dem Erkalten und der Abdestillation des noch vorhandenen Jodäthyls fanden sich in den Röhren zweierlei Krystalle vor, sowohl gelblichbraun, als auch dunkelbraun gefärbte. Durch vorsichtiges Auslesen, sowie auch durch verschiedene Umkrystallisationen aus Weingeist von 90% gelang es mir eine Trennung derselben herbeizuführen und die beiden Körper vollständig gesondert in Krystallen zu erhalten.

Bei der Analyse erwiesen sich auch hier die helleren Krystalle als jodwasserstoffsaures Berberin,

0,2417 gr Substanz lieferten 0,123 Ag J, entsprechend 27,5 % J,

während die anderen mit einem viel höheren Jodgehalte, sich als das bereits von Perrins beschriebene Berberintrijodid kennzeichnen liessen.

Die Bestimmung des Jodgehaltes führte zu folgenden Resultaten:

0,249 gr Substanz lieferten 0,2413 Ag J = 0,1304 J
0,2247 gr „ „ 0,2204 Ag J = 0,1191 J

Gefundene %.	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4HJ_3$
52,37—53,00. — J. — —	53.13

Durch die Resultate dieser drei Versuche glaube ich nun zur Genüge dargethan zu haben, dass sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Berberin in alkoholischer Lösung kein Jodäthyl-Berberin, sondern entsprechend den Angaben von Perrins & Jörgensen nur jodwasserstoffsaures Berberin und dessen Perjodid bildet.

Um jedoch die Richtigkeit dieser Annahme zu controlliren und endgültig nachzuweisen, dass der vorliegende Körper auch wirklich aus jodwasserstoffsaurem Berberin bestehe, stellte ich mir, nach der bekannten von Perrins angegebenen Bereitungsmethode, jodwasserstoffsaures Berberin aus Jodkalium und salpetersaurem Berberin her. — Beim Vergleichen dieser beiden Produkte liess sich kein Unterschied wahrnehmen.

Das jodwasserstoffsaure Berberin stellt ein lockeres, aus kleinen gelben Krystallnadeln bestehendes Pulver dar, welches geruchlos ist und den eigenthümlich bitteren Geschmack, der allen Berberinsalzen eigen, besitzt; in der Kälte ist es sowohl in Wasser, als auch in Alkohol sehr schwer löslich, bei 100° jedoch wird es besonders von Alkohol ziemlich leicht in Lösung übergeführt. Die alkoholische Lösung besitzt eine gelblich-röthliche, die wässerige dagegen eine hellgelbe Färbung. Zur Reindarstellung und Umkrystallisation des Salzes bedient man sich am besten eines verd. Alkohols von ungefähr 75%, aus dessen heiss gesättigter Lösung sich beim vorsichtigen Erkalten reichliche Krystalle, in Gestalt von kleinen gelben Nadeln ausscheiden, kühlt man die Lösung schnell ab, so resultirt ein krystallinischer Brei. Beim Erhitzen der Krystalle auf 100—110° ist weder eine Gewichtsabnahme, noch eine Farbenveränderung wahrzunehmen, sie enthalten kein Krystallwasser. Bei 180° verflüchtigt sich Jod, über 200° tritt eine vollständige Zersetzung ein.

Das Berberintrijodid krystallisirt aus weingeistiger Lösung in dunkelbraunen glänzenden Nadeln, die im Lichte grünlich schillern, in Wasser unlöslich sind und aus der alkoholischen Lösung durch viel Wasser als harzartige Masse ausgeschieden werden. Nach den Angaben von Perrins bildet sich das Berberintrijodid ausser bei oben erwähntem Verfahren, ferner noch sowohl beim Zusatze eines schwachen Ueberschusses von Jod zu der wässerigen oder weingeistigen Lösung eines Berberinsalzes, als auch beim Versetzen einer Berberinsalzlösung in heissem Weingeiste mit einer verdünnten Lösung von Jod in Jodkalium unter sorgfältigster Vermeidung eines Ueberschusses von Jod.

Einwirkung von Jodaethyl auf Hydroberberin.

Die Einwirkung von Jodäthyl auf Hydroberberin ist von Hlasiwetz und v. Gilm[1]) beschrieben worden. Diese Forscher geben an bei dem Erhitzen von zerriebenem Hydroberberin mit einem Ueberschusse von Jodäthyl, während mehreren Stunden in einem zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade, jodwasserstoffsaures Aethyl-Hydroberberin erhalten zu haben.

Da nun bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Berberin kein näherer Aufschluss über die chemische Natur des Berberins erzielt worden war, weil hierbei keine äthylirte Verbindung, sondern nur jodwasserstoffsaures Berberin entstanden, so habe ich auch die Versuche über Einwirkung von Jodäthyl auf Hydroberberin wiederholt, um durch Untersuchung der entstehenden Producte die Frage zu entscheiden, ob das Berberin, bezüglich des Hydroberberin, als eine primäre, secundäre oder tertiäre Base anzusprechen sei und um nachzuweisen, ob etwa bei der Einwirkung in der Kälte oder ohne Anwendung von Druck (Hlasiwetz und Gilm haben nur in geschlossenen Röhren bei 100° operirt) aus dem Hydroberberin nicht eine analog dem jodwasserstoffsauren Berberin zusammengesetzte Verbindung zu erhalten sei.

Beim Zusammenbringen von Jodäthyl mit einer kalt gesättigten Lösung des Hydroberberins in 92% Alkohol, ist in der Kälte selbst nach längerem Stehen keine Einwirkung zu bemerken. Erst beim Erhitzen im Wasserbade unter zeitweiligem Umschütteln beginnt in dem Maasse, wie die Lösung concentrirter wird, sich allmälig ein hellgelbes Pulver auszuscheiden, dessen Menge beim Erkalten sich wesentlich vermehrt. Auf einem Filter gesammelt und durch Auswaschen mit Alkohol von der anhaftenden Flüssigkeit befreit, lieferte das Pulver, gereinigt durch mehrfache Umkrystallisationen aus verd. Alkohol, kleine gelbe Nadeln, die bei 100° getrocknet einen Gehalt von 25,82% Jod ergaben.

0,4461 gr Subst. lief. 0,2131 Ag J, entsprechend 25,82% J.

1) Annal. ch. Ph. Suppl. 2 S. 191.

Der Versuch aus dem Filtrate weitere Krystalle obigen Körpers zu gewinnen, war von keinem Erfolge begleitet, obwohl unter Berücksichtigung der Quantität des zur Anwendung gekommenen Hydroberberins, noch eine grössere Menge desselben in der Flüssigkeit zu vermuthen war.

Beim Eindampfen färbte sich die Mutterlauge intensiv roth und schied eine dunkelbraune Substanz ab, während in der Flüssigkeit selbst freies Jod nachgewiesen werden konnte. Es hatte bei der Concentration eine Zersetzung unter Abscheidung von freiem Jod stattgefunden, welches in dem vorhandenen Alkohol sich lösend, die dunkle Färbung hervorrief, während das ausgeschiedene dunkelbraune Pulver aus einem Perjodid bestand, wie ich noch weiter unten nachweisen werde.

Mein Bestreben war jetzt vor Allem darauf gerichtet, jenen Körper, der sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Hydroberberin in Gestalt eines hellgelben Pulvers abgeschieden hatte, in grösserer Menge unter Erzielung einer möglichst hohen Ausbeute darzustellen; ich hatte dazu ausfindig zu machen auf welche Weise die Abscheidung von freiem Jod und die dadurch hervorgerufene Bildung des Perjodids vermieden, resp. auf ein Minimum reducirt werde. Von den vielen Versuchen, welche ich zu diesem Zwecke anstellte, lieferte nachstehendes Verfahren die besten Resultate:

Frisch bereitetes, farbloses Jodäthyl setzt man im Ueberschusse zu einer heissen alkoholischen Lösung von reinem Hydroberberin, schüttelt mehrmals tüchtig um und überlässt dann die Mischung an einem kühlen, dunklen Orte 6 Stunden lang der Ruhe. Hierauf bringt man dieselbe in einem geräumigen Kolben, der jedoch — wegen des während der Operation eintretenden Stossens — nur zur Hälfte angefüllt werden darf, in einem Wasserbade am Rückflusskühler zum lebhaften Kochen, worin man sie ungefähr 2 bis 3 Stunden erhält. Unter Durchleitung eines kräftigen Luftstromes destillirt man dann, sowohl das überschüssige Jodäthyl, als auch den grössten Theil des Alkohols schnell ab und lässt wiederum vor Licht geschützt langsam erkalten.

Bei dieser Methode scheidet sich, wenn die Hydroberberinlösung concentrirt war, schon in der Kälte ein hellgelbes Pulver ab, welches sich während des Kochens im Wasserbade, sowie beim Einengen und Erkalten der Flüssigkeit an Menge dermassen vermehrt, dass in dem Filtrate nur noch Spuren einer Berberin-Verbindung enthalten sind. Auch hat diese Bereitungsweise vor andern den Vorzug, dass in ihrem Verlaufe, wenn der Zutritt von Licht sorgfältig vermieden wird, keine Zersetzung des Jodäthyls stattfindet. Das erhaltene, hellgelbe Pulver lieferte sorgfältig ausgewaschen, bei der Umkrystallisation aus 92% Alkohol kleine Krystalle, die zur vollständigen Reinigung nochmals aufzulösen sind. Nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur stellen dieselben ein hellgelbes aus kleinen Krystallnadeln bestehendes Pulver dar, welches in kaltem Wasser, wie auch in absolutem Alkohole nur sehr wenig löslich ist. Das beste Lösungsmittel ist heisser, verdünnter Alkohol, woraus beim vorsichtigen Erkalten feine lichtgelbe Nadeln in strahliger Gruppirung anschiessen. Die Krystalle schmecken sehr bitter, enthalten kein Wasser und erleiden auf 100—110° erhitzt, weder einen Gewichtsverlust, noch eine Veränderung der Farbe; bei noch höherer Temperatur tritt Zersetzung ein.

Die Analyse, des bei 100° getrockneten Körpers, ergab folgende Daten:

1)	0,3574 gr Substanz	lieferten	0,172 H^2O = 0,0191 H 0,69704 CO^2 = 0,1901 C
2)	0,3035 gr „	„	0,1475 H^2O = 0,01639 H 0,59107 CO^2 = 0,1612 C
3)	0,4172 gr „	„	0,20286 H^2O = 0,02254 H 0,8151 CO^2 = 0,2223 C
4)	0,1178 gr „	„	0,05628 AgJ = 0,030416 J
5)	0,3255 gr „	„	0,1541 AgJ = 0,08333 J
6)	0,3205 gr „	„	0,1512 AgJ = 0,08174 J
7)	0,264 gr „	„	0,12494 AgJ = 0,06752 J

In 100 Theilen Gefunden.				Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5J$
H	5,34	5,399	5,41	H 5,252
C	53,19	53,11	53,28	C 53,33
J	25,82	25,6	25,57 — 25,53	J 25,65

Diese Zahlen beweisen zur Genüge, dass die analysirte Substanz aus Hydroberberin-Aethyljodid, oder aus jodwasserstoffsaurem Aethylhydroberberin besteht und dass derselben die Formel $C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5J$, resp. $JH . C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4$ zuertheilt werden muss.

Dahingegen geht aus diesen bei Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Jodgehaltes ermittelten Daten klar hervor, dass bei besprochener Einwirkung kein jodwasserstoffsaures Hydroberberin gebildet wird; es wird somit durch dieselben meine oben ausgesprochene Vermuthung, dass Jodäthyl zu dem Hydroberberin ein ähnliches Verhalten, wie zu dem Berberin, zeigen würde, nicht bestätigt, denn die prozentische Zusammensetzung des jodwasserstoffsauren Hydroberberins, welches nach der Formel $C_{20}H_{21}NO_4HJ$.

H 4,71 % C 51,37 % J 27,19 % verlangt, weist wesentliche Unterschiede gegen die von mir gefundenen Zahlen auf.

Jene dunkelbraune Substanz nun, die sich beim Eindampfen der Mutterlauge unter Freiwerden von Jod ausschied und die sich auch stets dann bildet, wenn eine alkoholische Lösung des Hydroberberin-Aethyljodids längere Zeit in einem offenen Gefässe dem Lichte ausgesetzt wird, lieferte über Schwefelsäure getrocknet, nach der Entfernung des freien Jodes durch Auswaschen mit kaltem Alkohole, eine braunschwarze Masse, die in heissem Alkohole löslich, aber nicht in guten Krystallen zu erhalten war. Nach dem Jodgehalte zu schliessen, bin ich geneigt dieselbe für Hydroberberin-Aethyltrijodid zu halten.

0,2523 gr Substanz lieferten 0,2381 Ag J
0,2095 gr „ „ 0,1984 Ag J
Gefundene % 51,01—51,19 J
Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5J_3$ — 50,86 J

Nach den Angaben, welche über die Arbeiten von Hlasiwetz und von Gilm in der Literatur vorliegen, haben diese Chemiker bei der Einwirkung von Jodäthyl auf zerriebenes Hydroberberin unter Anwendung von Wärme und Druck ebenfalls ein Product erhalten, welches, nach der prozentischen Zusammensetzung zu schliessen, mit dem meinigen identisch sein muss und dem sie die Bezeichnung jodwasserstoffsaures Aethylhydroberberin gegeben haben.

Da indessen die von mir dargestellten Krystalle beim Erhitzen auf 100—110° keine Gewichtsabnahme erleiden, dieselben somit kein Krystallwasser enthalten, Hlasiwetz und von Gilm hingegen ihrem jodwasserstoffsauren Salze einen Gehalt von 2 Mol. Wasser, entsprechend einem Gewichtsverluste von 6,77 % bei 100° zukommen lassen und ausserdem noch in den Mutterlaugen eine andere, von ihnen nicht näher untersuchte Verbindung, die in viereckigen Blättchen krystallisiren soll, vermutheten, so beschickte ich nach den Angaben dieser Forscher, um mir auch über die Einwirkung des Jodäthyls auf Hydroberberin bei Anwendung von Druck und Wärme Aufklärung zu verschaffen, gleichzeitig mehrere Röhren mit zerriebenem Hydroberberin, setzte Jodäthyl im Ueberschusse zu und erhitzte nach dem Schliessen derselben im Wasserbade.

Bei diesem Verfahren ist es nothwendig, in der ersten Zeit öfters tüchtig umzuschütteln, weil sonst das Hydroberberin sich zu festen Massen zusammenballt und so ein Theil desselben leicht der Einwirkung des Jodäthyls entzogen wird. Nach dem Verdunsten des Jodäthyles fanden sich in den Röhren harte rothe Körper und ein gelbes Pulver vor. Das Pulver wurde nach sorgfältigem Auslesen des rothen Körpers in Alkohol gelöst und mehrmals umkrystallisirt, es lieferte feine citronengelbe Nadeln von Hydroberberin-Aethyljodid.

0,2157 gr Substanz lieferten 0,1018 AgJ = 25,49 % J.

Ich habe nun diese Nadeln auf Krystallwassergehalt untersucht, habe jedoch, obwohl ich dieselben wiederholt umkrystallisirte und stets sofort nach dieser Richtung hin prüfte, bei dem lufttrocknen Salze keinen Wassergehalt finden können. Den Krystallen kommt mithin auch nur die empirische Formel $C_{20}H_{26}NO_4J$ zu und dürften die von Hlasiwetz und von Gilm in einer einzigen Probe gefundenen 6.66 % Wasser wohl einem Zufalle zuzuschreiben sein.

Der harte, rothe Körper enthielt keine andere Berberin-Verbindung, er bestand aus fest zusammengeballtem Hydroberberin-Aethyljodid und lieferte bei der Umkrystallisation aus Alkohol ebenfalls citronengelbe, kleine Nadeln.

Ebenso war auch in den vereinigten Mutterlaugen ausser dem Perjodid, welches sich beim Eindampfen bildete, kein fremder Körper nachzuweisen.

Feuchtes Silberoxyd und Hydroberberin-Aethyljodid.

Ueber das Verhalten des Hydroberberin-Aethyljodids gegen feuchtes Silberoxyd liegen bisher noch keine Angaben vor. Ich hielt ein näheres Studium desselben von grosser Wichtigkeit, weil ich hoffte

1) sowohl durch die Art der Einwirkung, als auch durch die dabei entstehenden Producte, den Nachweis führen zu können, ob der von mir mit der Bezeichnung Hydroberberin-Aethyljodid belegte Körper wirklich ein Additionsproduct des Hydroberberins, oder ob die von Hlasiwetz und von Gilm vertretene Auffassung richtig und derselbe als jodwasserstoffsaures Salz von Aethyl-Hydroberberin aufzufassen sei;

2) über die Natur des Hydroberberins einen definitiven Aufschluss zu erhalten.

Zu einer kalten Lösung des Hydroberberin-Aethyljodids in verdünntem Alkohole setzte ich so lange feuchtes Silberoxyd in kleinen Quantitäten zu, bis sich nach kräftigem Umschütteln kein Jodsilber mehr bildete, bis also alles Jod aus der Lösung ausgeschieden und sich unverändertes Silberoxyd in derselben vorfand. Durch Filtration entfernte ich sodann das ausgeschiedene Jodsilber und dampfte das Filtrat im Wasserbade auf ein kleines Volumen, resp. soweit ein, bis sich eine krystallinische Ausscheidung bemerkbar machte. Beim Erkalten schieden sich hierauf fast farblose Krystalle aus, die, auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen, beim Umkrystallisiren aus heissem Weingeiste vollständig farblose, sternförmig zusammengelegte Nadeln lieferten.

Die Krystalle, welche beim langsamen und ungestörten Erkalten in ansehnlicher Grösse anschiessen, besitzen einen seidenartigen Glanz und verändern sich beim Aufbewahren nicht, werden also nicht wie das Hydroberberin unter dem Einflusse von Licht und Luft gelblich gefärbt, sondern

bleiben glänzend weiss. In Wasser und absolutem Alkohole sind dieselben schwer löslich; setzt man Salpetersäure zu der alkoholischen Lösung und erwärmt, so tritt bald eine äusserst heftige Einwirkung ein, unter lebhaftem Kochen färbt sich die Flüssigkeit intensiv rothgelb, es entweicht, neben rothen Dämpfen von Untersalpetersäure, salpetrigsaurer Aethyläther, während nach Beendigung des lange andauernden Kochens in der zurückbleibenden Flüssigkeit nur mehr salpetersaures Berberin nachzuweisen ist. Auf eine Temperatur bis 120° gebracht, ist bei den Krystallen durchaus keine Veränderung, noch eine Gewichtsabnahme zu bemerken, sie enthalten kein Krystallwasser und schmelzen bei 165° zu einer rothgelben Flüssigkeit. Die Substanz trägt einen basischen Charakter, ihre Lösung reagirt schwach alkalisch, mit Säuren liefert sie leicht Salze, von denen einige sich durch gute Krystallisationsfähigkeit auszeichnen.

Durch letztere Eigenschaften erinnert sie lebhaft an das Hydroberberin, kann jedoch mit demselben nicht gleich gestellt werden, da die Substanzen, welche durch ihr Aussehen schon sich als zwei ganz verschiedene Körper kennzeichnen, bei der Elementaranalyse eine von einander abweichende prozentische Zusammensetzung zeigen.

Nach sorgfältigem Trocknen der Substanz bei 100° wurden durch die Analyse folgende Resultate erzielt:

0,3226 gr Substanz lieferten { 0,1946 H^2O = 0,02162 H
0,81254 CO^2 = 0,2216 C

0,2305 gr „ „ { 0,1414 H^2O = 0,01571 H
0,5797 CO^2 = 0,1581 C

Gefunden	Berechnet für Hydroberberin
H 6,7—6,81	H 6,19
C 68,69—68,58	C 70,79

Diese Zahlen zeigen also, dass eine Rückbildung von Hydroberberin nicht stattgefunden hat. Da ferner bei Verarbeitung der Mutterlaugen ein weiterer Körper nicht erhalten werden konnte, mithin eine Spaltung in mehrere Producte, oder eine weitere Zersetzung durch Silberoxyd, welches, wie oben betont, in der Kälte zur Einwirkung gekommen, nicht anzunehmen war, so musste ich zu dem Schlusse kommen, dass der neu entstandene Körper eine

gleich grosse Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalte, als diejenige Substanz, welche zu seiner Bildung verwendet worden und es lag somit nahe, besonders weil die neue Verbindung einen basischen Charakter trug, dass sich der Vorgang der Einwirkung durch folgende Gleichung veranschaulichen lasse:

$$2C_{20}H_{21}NO_4,\ C_2H_5J + Ag^2O + H_2O = 2AgJ + 2C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5OH$$

Die Richtigkeit dieser Annahme setzten die bei der Elementaranalyse von mir ermittelten Daten ausser Zweifel.

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5OH$
H 6,7—6,81	H 7,01
C 68,69—68,58	C 68,57

Berücksichtigt man nun, dass bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Hydroberberin ein Additionsprodukt, resp. ein Körper, dessen Formel sich aus $C_{20}H_{21}NO_4 + C_2H_5J$ zusammensetzt, entstanden ist und dass diese Verbindung beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd ihrerseits eine Ammoniumbase geliefert hat, so geht hieraus klar hervor, dass das Hydroberberin als eine Aminbase und zwar eine tertiäre Aminbase angesprochen werden muss, weil nur die tertiären Aminbasen sich dadurch charakterisiren, dass sie beim Erwärmen mit Jodäthyl sich mit einem Moleküle des letzteren direkt zu einer Verbindung vereinigen, aus der beim Zusammenbringen mit feuchtem Silberoxyde eine Ammoniumbase abgeschieden wird. Ist nun aber bewiesen, dass Hydroberberin eine tertiäre Aminbase ist, so kann auch kein Zweifel mehr über den Charakter seiner Verbindung mit Jodäthyl und der daraus abgeschiedenen Base obwalten, denn während erstere, wie von mir richtig angenommen worden, als ein Jodäthyl-Additionsprodukt und nicht nach Hlasiwetz und v. Gilm als jodwasserstoffsaures Salz aufzufassen und derselben mithin auch die Bezeichnung Hydroberberin-Aethyljodid $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5J$, aber nicht jodwasserstoffsaures Aethylhydroberberin $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HJ$ zukommt, ist die Base mit dem Namen Hydroberberin-Aethylhydroxyd $C_{20}G_{21}NO_4 . C_2H_5OH$ zu bezeichnen und als eine Ammoniumverbindung anzusprechen.

Die dunkelbraune Substanz, welche ich neben dem Hydroberberin-Aethyljodid bei der beschriebenen Einwirkung von Jodäthyl auf Hydroberberin gewonnen, ergab in derselben Weise mit feuchtem Silberoxyde behandelt, eine stark gefärbte Lösung. Durch mehrfache Umkrystallisationen liessen sich aus derselben farblose Krystalle gewinnen, die sowohl durch ihre Eigenschaften, als auch durch die Elementaranalyse sich mit denen des Hydroberberin-Aethylhydroxydes identisch zeigten.

0,3714 gr lieferten $\begin{cases} 0{,}2306\,H^2O = 6{,}89\,\%\,H \\ 0{,}9316\,CO^2 = 68{,}41\,\%\,C \end{cases}$

0,1175 gr „ $\begin{cases} 0{,}0826\,H^2O = 6{,}96\,\%\,H \\ 0{,}2949\,CO^2 = 68{,}45\,\%\,C \end{cases}$

Es ergiebt sich hieraus, dass obige Substanz Jodäthyl enthalten musste und nur aus einem Perjodide des Hydroberberin-Aethyljodids und nicht etwa aus einem Perjodid von Hydroberberin bestehen konnte. Nach dem gefundenen Jodgehalte ist die von mir angewendete Bezeichnung Hydroberberin-Aethyltryjodid und somit auch die Formel $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5J_3$ richtig, welche

verlangt . . . 50,86 % J
gefunden . . . 51,01 — 51,19 J

Das Hydroberberin-Aethylhydroxyd zeigt noch die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich durch Einwirkung von Jodäthyl in geschlossenen Röhren bei 100° C., wieder in Hydroberberin-Aethyljodid zurückzuverwandeln.

Die Aufklärungen, welche vorstehend beschriebene Ausführungen über die Constitution des Hydroberberins geliefert haben und durch welche klar bewiesen worden, dass dasselbe eine tertiäre Aminbase ist, lassen sich zu einem berechtigten Rückschlusse auf den Charakter des Berberins nicht verwenden. Jedoch kann durch dieselben, die von Hlasiwetz[1]) und v. Gilm aufgeworfene Frage, ob das Berberin ein Nitril sei, ihre endgültige Erledigung finden, denn soweit bis jetzt bekannt, werden aus den Nitrilen durch nascirenden Wasserstoff nur primäre Aminbasen gebildet,

1) Annal. ch. Ph. Suppl. 2 S. 191.

da ich aber nachgewiesen, dass das Hydroberberin keine primäre, sondern eine tertiäre Aminbase ist, kann das Berberin mithin auch nicht als ein Nitril angesprochen werden.

Die Veränderungen ferner, welche das Berberin bei Einwirkung von Jodäthyl erleidet und wobei, wie ich ausführlich gezeigt habe, nur jodwasserstoffsaures Berberin entsteht, beweist, dass das Berberin auch nicht als eine Aminbase aufgefasst werden kann, weil sonst als Additionsprodukt Berberin-Aethyljodid hätte entstehen müssen. Ist indessen das Berberin keine Aminbase, so muss es doch eine Constitution haben, die zu derjenigen der Aminbasen in sehr naher Beziehung steht, weil es in eine solche durch nascirenden Wasserstoff, der, wie bekannt, unter Addition von 4 Atomen Wasserstoff, Hydroberberin liefert, verwandelt wird.

Salze des Hydroberberin-Aethylhydroxydes.

Die Salze, welche das Hydroberberin-Aethylhydroxyd mit Säuren eingeht, sind farblos oder schwach gelblich gefärbt, wenn nicht durch die betreffende Säure selbst eine Färbung hervergerufen wird. In reinem Zustande sind dieselben in Wasser und Alkohol meist schwer löslich, setzt man jedoch einen Ueberschuss der correspondirenden Säure zu, so vermehrt sich bei einigen Salzen das Löslichkeits-Verhältniss bedeutend. Auf die alkoholische Lösung der Salze wirkt die Salpetersäure beim Erwärmen ebenso, wie auf die freie Base ein, unter lebhafter Gasentwicklung wird auch hier das entsprechende Salz des Berberins erzeugt.

Hydroberberin-Aethylchlorid. $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl$.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitze man Alkohol im Wasserbade bis annähernd zum Kochen, setze Chlorwasserstoffsäure zu und trage unter Umschütteln Hydroberberin-Aethylhydroxyd in kleinen Portionen so lange ein, als noch vollständige Lösung stattfindet; hierauf überzeuge man sich, dass die Flüssigkeit noch schwach sauer reagirt und lasse langsam erkalten.

$C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5OH + HCl = H^2O + C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl$.

Das sich ausscheidende Krystallpulver ist auf einem Filter zu sammeln, durch Auswaschen mit verdünntem Alkohole von der anhaftenden Salzsäure zu befreien und nach dem Trocknen nochmals aus Alkohol umzukrystallisiren. So bereitet bildet das Hydroberberin-Aethylchlorid ein weisses krystallinisches Pulver; dasselbe erleidet beim Erhitzen auf 100° keine Veränderung, enthält kein Krystallwasser und ist in reinem Wasser, sowie auch in Alkohol nur schwer löslich, auf Zusatz von freier Salzsäure wird die Löslichkeit erhöht.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes führte zu folgenden Zahlen:

0,3903 gr Substanz ergaben 0,1371 $AgCl = 0{,}03397$ Cl
0,2241 „ „ „ 0,07919 $AgCl = 0{,}01959$ Cl.

Gefunden.	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl$
Cl 8,72—8,74	8,79.

Platindoppelsalz der Base. $(C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5Cl)^2.PtCl_4$

Setzt man Platinchlorid Chlorwasserstoff zu einer Lösung von Hydroberberin-Aethylchlorid oder einem anderen Salze dieser Base, so scheidet sich das Platindoppelsalz sofort als brauner Niederschlag aus, der in reinem Wasser fast unlöslich ist, während er in chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser sich verhältnissmässig leicht zu einer vollständig klaren Flüssigkeit auflöst, aus welcher beim vorsichtigen Erkalten das Salz in kleinen gelben Krystallen anschiesst. Zur Darstellung des Platinsalzes fügte ich zu einer frisch bereiteten Lösung der Base, in mit Salzsäure angesäuertem Alkohole, soviel Platinchlorid-Chlorwasserstoff zu, bis keine Ausscheidung mehr wahrnehmbar und die überstehende Flüssigkeit durch ihre Farbe den Ueberschuss von Platinchlorid anzeigte, hierauf erwärmte ich bis wieder eine klare Lösung resultirte und liess dann erkalten.

$$(C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5OH)^2 + (PtCl_4 + 2HCl) = 2H_2O + (C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5Cl)^2PtCl_4$$

Die sich ausscheidenden, gelbrothen Krystalle, gereinigt durch sorgfältiges Auswaschen mit Aether-Alkohol, lassen sich ohne Zersetzung bei 100° trocknen und ohne Schwierigkeit verbrennen.

Meine Analysen ergaben:

0,1686 gr Substanz lieferten 0,0284 Pt., 0,0702 H^2O, 0,2836 CO^2
0,2191 gr „ „ 0,0374 Pt., 0,09226 H^2O, 0,3688 CO^2
0,147 gr „ „ 0,0252 Pt., 0,0623 H^2O, 0,2471 CO^2

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$(C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5Cl)^2$ Pf. Cl_4
H.	4,62	4,67	4,71	H. 4,53
C.	45,87	45,90	45,84	C. 46,05
Pt.	16,84	17,07	17,14	Pt. 17,2

Hydroberberin-Aethylnitrat. $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5.NO_3$.

Bringt man eine heisse Lösung der Base mit verdünnter Salpetersäure in geringem Ueberschusse zusammen, so scheidet sich beim Erkalten nahezu die ganze Menge des gebildeten salpetersauren Salzes in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers aus, welches durch Umkrystallisation in Folge seiner schweren Löslichkeit in Wasser und Alkohol leicht rein erhalten werden kann. Benützt man zur Darstellung eine heisse, alkoholische Lösung der Base, so muss die Salpetersäure ganz verdünnt zugesetzt und ein starkes Vorwalten derselben vermieden werden, weil sonst durch die Säure leicht eine Zersetzung unter Bildung von salpetersaurem Berberin hervorgerufen wird.

$$C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5OH + HNO_3 = C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5NO_3 + H_2O.$$

Das salpetersaure Salz enthält kein Krystallwasser und lässt sich in reinem Zustande ohne jegliche Veränderung längere Zeit auf 100 ° erhitzen. Zur Analyse empfiehlt es sich, zur Entfernung jeder Spur von Salpetersäure, dasselbe nochmals umzukrystallisiren.

Die Analyse ergab:

0,1341 gr Substanz lieferten $\begin{cases} 0{,}0701\,H^2O = 0{,}007789\,H \\ 0{,}3013\,CO^2 = 0{,}08185\,C \end{cases}$

0,2053 gr Substanz lieferten $\begin{cases} 0{,}10952\,H^2O = 0{,}01217\,H \\ 0{,}4609\ \ CO^2 = 0{,}1257\ \ C. \end{cases}$

In 100 Theilen:

	Gefunden:	Berechnet:
H.	5,81— 5,93	6,4
C.	61,04—61,22	61,4.

Saures Hydroberberin-Aethylsulfat.

$C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5HSO_4$.

Diese Verbindung der Base ist im Vergleiche zu den vorherbeschriebenen Salzen in Wasser und Alkohol leicht löslich; am geeignetsten wird sie in derselben Weise wie Hydroberberin-Aethylchlorid dargestellt, indem man in kochenden, mit einer genügenden Menge von Schwefelsäure versetzten Alkohol soviel der Base einträgt, als er zu lösen vermag und dann erkalten lässt. $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5OH + H_2SO_4 = H_2O + C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5.HSO_4$.

Das schwefelsaure Salz scheidet sich als weisses, körniges Pulver aus und liefert aus Alkohol unkrystallisirt farblose, warzenförmige Krystalle.

Die Schwefelsäure-Bestimmung führte zu folgenden Zahlen:

0,4349 gr Substanz ergaben 0,2162 Ba. SO_4 = 0,0742 SO^3
0,3615 gr „ „ 0,18025 „ = 0,06189 SO^3.

Gefunden:	Berechnet:
SO_3 17,06—17,12	17,20.

Berberin und Natronkalk.

Beim Erhitzen von Berberin mit Natronkalk in einem Schnabelrohre entweichen grosse Mengen von Gasen, die einen äusserst unangenehmen theerartigen Geruch verbreiteten. Zur näheren Untersuchung fing ich dieselben über Wasser auf, nachdem sie erst durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, dann durch ein gewogenes Quantum von Kalilauge geleitet worden. Die verdünnte Salzsäure lieferte mit Platinchlorid versetzt, beim Eindampfen gelbe Krystalle, die sich bei der Analyse als Ammonium-Platinchlorid erwiesen und somit anzeigten, dass bei diesem Verfahren der Stickstoff des Berberins nur in Ammoniak übergeführt werde.

0,4279 gr des Salzes lieferten 0,1864 Pt., für die gleiche Menge des Platindoppelsalzes berechnen sich 0,1853 Pt.

Das Gewicht der Kalilauge hatte sich nur unwesentlich vermehrt, Kohlensäureanhydrit konnte mithin nicht in dem Gase enthalten gewesen sein. Ebenso konstatirte ich die

Abwesenheit von freiem Wasserstoff. Angezündet brannte das Gas mit schwach blauer Flamme, es enthielt auffallend viel Kohlenoxyd, welches sich ausser der Brennbarkeit des Gases mit blauer Flamme, durch Reduktion einer Palladiumchlorürlösung, sowie auch durch Veränderung des Blut-Spektrums leicht erkennen liess.

Ausser den Gasen sammelte sich sowohl hier, als auch beim Erhitzen des Berberins mit Zinkstaub, noch etwas Flüssigkeit an, die mit Alkohol aufgenommen, nach freiwilliger Verdunstung einen Körper mit an Diphenyl erinnerndem Geruche zurückliess.

Oxydation des Berberins mit übermangansaurem Kalium.

Die Veränderungen, welche das Berberin bei der Behandlung mit übermangansaurem Kalium erleidet, sind bis jetzt noch gar nicht bekannt, wenigstens liegen in der Literatur hierüber keine Angaben vor, während die Produkte, welche bei der Oxydation desselben mit Salpetersäure gebildet werden, bereits einem eingehenderen Studium unterworfen sind. Besonders ist von Weidel und Fürth nachgewiesen worden, dass aus dem Berberin bei geeigneter Behandlung mit concentrirter Salpetersäure bis zur vollständigen Oxydation eine dreibasische Säure, die sogenannte Berberonsäure gebildet wird, welche der Reihe der Pyridinabkömmlinge angehört und die Zusammensetzung einer Pyridintricarbonsäure $C_8 H_5 NO_6$ hat. Ich hoffte daher bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium ebenfalls eine Pyridincarbonsäure zu erhalten, umsomehr als in den verhältnissmässig seltenen Fällen, wo bisher durch Einwirkung von übermangansaurem Kalium auf Alkaloide gut charakterisirte Oxydationsprodukte gewonnen wurden, es fast durchweg gelungen ist, dieselben als Pyridin- bezüglich Chinolincarbonsäuren zu kenntzeichnen. Der Versuch hat indessen diese Vermuthung nicht bestätigt.

Zur Ausführung der Oxydation versetzte ich eine Lösung von 20 gr Berberin in einer genügenden Menge heissen Wassers mit 5 gr Kalihydrat, brachte sodann dieselbe in

einem geräumigen Kolben zum Sieden und fügte in kleinen Portionen eine concentrirte Lösung von übermangansaurem Kalium so lange zu, bis selbst nach stundenlangem Kochen die hervorgerufene rothe Färbung nicht wieder verschwand. Während der Operation trug ich jedoch Sorge, dass die Flüssigkeit nicht aus dem Kochen gerieth und derselben erst dann neue Quantitäten von übermangansaurem Kalium beigegeben wurden, nachdem vorher eine Entfärbung eingetreten war. Den Zusatz von Kalihydrat, welcher bezweckte, die Flüssigkeit alkalisch zu machen, hielt ich für erforderlich, weil bei der Oxydation des Chinins von Hoogewerff und van Dorp die Beobachtung gemacht worden war, dass ein Theil der erhaltenen Produkte durch Einwirkung von übermangansaurem Kalium in saurer Lösung wieder zerstört wird. Die angewendeten 20 gr Berberin erforderten zur vollständigen Oxydation genau die sechsfache Menge an übermangansaurem Kalium; der kleine Ueberschuss, welcher zur Erkennung der vollendeten Einwirkung zugefügt werden musste, wurde beim Neutralisiren der heissen Flüssigkeit mit Salpetersäure zersetzt, — gleichzeitig machte sich hierbei eine lebhafte Entwicklung von Kohlensäureanhydrid bemerkbar. Von dem ausgeschiedenen Mangandioxyd filtrirte ich hierauf die Flüssigkeit ab, kochte den Rückstand dreimal mit Wasser aus und dampfte die vereinigten Mutterlaugen im Wasserbade auf ein kleines Volumen ein. Nachdem der Salpeter zum grössten Theile durch Auskrystallisiren entfernt, säuerte ich die resultirende Lauge mit Salpetersäure schwach an und schüttelte dieselbe wiederholt mit Aether aus.

Beim Verdunsten des Aethers im Wasserbade restirte eine hellbraune Masse, die in Alkohol leicht zu einer gelblichbraunen Flüssigkeit löslich war. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Einengen gelbe Prismen aus, die ich zur weiteren Reinigung noch zweimal aus heissem Wasser, worin sie ebenfalls, wie eine Probe ergab, sich mit Leichtigkeit lösten, umkrystallisirte. Es resultirten schöne lange Nadeln, die ich jedoch selbst nach der Behandlung mit Kohle nicht absolut farblos erhalten konnte. Die Krystalle besitzen den Charakter einer Säure, enthalten

Krystallwasser, welches sie bei 100° vollständig und zum Theil schon beim Liegen an der Luft, wo dieselben verwittern, verlieren. Bei 160° schmelzen dieselben zu einer hellgelben Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer weissen Masse erstarrt, sich bei 168° unter Entwicklung eines Gases aufbläht und noch höher erhitzt sich erst braun, dann schwarz färbt, während schliesslich ein schwarzer kohliger Rückstand verbleibt. Bei 15° lösen sich die Nadeln in ca. 50 Theilen Wasser zu einer sauer reagirenden, farblosen Flüssigkeit, aus welcher die Säure als ihr Bleisalz mit essigsaurem Blei vollständig ausgefällt wird, mit Eisenchlorid liefert diese Lösung einen rothbraunen Niederschlag, mit Eisenoxydulsalzen eine röthliche Färbung. In warmem Wasser, sowie auch in Alkohol und Aether ist die Säure leicht löslich.

Bei den Versuchen, welche ich nun zur Charakterisirung des erhaltenen Körpers anstellte, lieferte zunächst eine Prüfung auf Stickstoff ein negatives Resultat.

Beim Schmelzen der Substanz mit metallischem Natrium in einem trockenen Reagircylinder wurde, wie ich mich durch mehrere Versuche überzeugte, kein Cyannatrium gebildet, denn der filtrirte, wässerige Auszug der Schmelze nahm, mit schwefelsaurer Eisenoxydul-Lösung digerirt, auf Zusatz von einigen Tropfen Eisenchlorid und Salzsäure bis zur sauren Reaction weder eine blaue Färbung an, noch schied sich beim Stehen aus derselben ein blauer Niederschlag ab. Durch das Fehlen des Stickstoffes war nun klar erwiesen, dass der bezügliche Körper nicht zu den Abkömmlingen des Pyridins gehören, mithin also auch keine Pyridincarbonsäure sein konnte.

Die weiteren Untersuchungen ergaben, dass die Säure nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sei, und führte die Elementaranalyse der wasserfreien, bei 100° bis zum constanten Gewichte getrockneten, Substanz zu folgenden Zahlen:

0,2702 gr Substanz ergaben { 0,0976 H^2O = 0,01084 H ; 0,5094 CO^2 = 0,13893 C

0,2293 „ „ „ { 0,0845 H^2O = 0,0094 H ; 0,4342 CO^2 = 0,11842 C

0,2458 „ „ „ { 0,08845 H^2O = 0,009828 H ; 0,4613 CO^2 = 0,12581 C

In 100 Theilen

H : 4,01 — 4,09 — 3,99

C : 51,41 — 51,64 — 51,18.

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes verloren

0,5078 gr Subst. an Gewicht 0,0686 gr entspr. 13,51 % H^2O

0,562 „ „ „ „ 0,0764 „ „ 13,59 % H^2O

Die wässerige, beim Ausschütteln mit Aether zurückbleibende Flüssigkeit lieferte, durch Eindampfen im Wasserbade zur Trockne gebracht, ein gelblich-weisses Pulver, von welchem eine Probe durch eintretende Schwärzung beim Erhitzen anzeigte, dass auch hier noch organische Substanzen vorhanden seien. Ich löste desshalb das Pulver wieder in Wasser auf und schüttelte die filtrirte Lösung mit Chloroform aus, jedoch das Ausziehen mit Chloroform, sowie die weiter vorgenommene Behandlung der Flüssigkeit mit salpetersaurem Baryum erwiesen sich als erfolglos.

Im letzteren Falle schied sich zwar, nachdem die Lösung zum Sieden gebracht und mit einem Ueberschusse von salpetersaurem Baryum versetzt worden, ein weisses Pulver aus; dasselbe lieferte jedoch, mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann mit Schwefelsäure genau zersetzt, ein Filtrat, in welchem ausser Oxalsäure nur Spuren einer andern organischen Verbindung nachgewiesen werden konnten. Dagegen entstand nach genauer Neutralisation mit kohlensaurem Natrium, auf Zusatz einer genügenden Menge von essigsaurem Blei ein weisser, schleimiger Niederschlag. Nachdem derselbe auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen war, suspendirte ich ihn in heissem Wasser und entfernte das enthaltene Blei durch Einleitung von Schwefelwasserstoffgas, sodann filtrirte ich das ausgeschiedene Schwefelblei ab, spülte dasselbe mit heissem Wasser nach und dampfte die vereinigten, nochmals filtrirten Flüssigkeiten im Wasserbade auf ein kleines Volumen ein, um sie, über concentrirter Schwefelsäure stehend, hierauf der Krystallisation zu überlassen. Nach kurzer Zeit zeigten sich Krystallansätze, die bald die ganze Masse breiig erfüllten. Von der gefärbten Mutterlauge durch Absaugen mit der Luftpumpe getrennt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, lieferten dieselben farb-

lose, gut ausgebildete, bei 165° schmelzende Nadeln, die sich ebenfalls als eine stickstofffreie Säure erwiesen.

0,6159 gr derselben verloren bei 100° bis zum constanten Gewichte getrocknet 0,0844 gr an Wasser entsprechend 13,71% H^2O.

0,4047 gr verloren an Gewicht 0,05545 gr = 13,70% H^2O.

Die entwässerte Substanz lieferte bei der Elementaranalyse folgende Daten:

0,1334 gr Substanz ergaben	0,05045 H^2O	= 0,005605 H
	0,2586 CO^2	= 0,070527 C
0,2548 „ „ „	0,0975 H^2O	= 0,010833 H
	0,4943 CO^2	= 0,13481 C
0,285 „ „ „	0,1099 H^2O	= 0,01221 H
	0,551 CO^2	= 0,15027 C
0,1687 „ „ „	0,0643 H^2O	= 0,007144 H
	0,3239 CO^2	= 0,088336 C

In 100 Theilen

H : 4,20 — 4,25 — 4,29 — 4,23

C : 52,86 — 52,91 — 52,73 — 52,36

Die gefundenen Werthe führen für meine Säure zu der Formel $C_{10}H_{10}O_6+2H_2O$,

welche verlangt: H^2O = 13,74%

entwässert: H 4,42% — C 53,09%.

Obwohl nun letztere Krystalle aus einer, mehrmals mit Aether ausgeschüttelten, Flüssigkeit erhalten worden, so waren dieselben doch in Aether, sowie auch in Alkohol und warmem Wasser leicht löslich. Ferner zeigten dieselben bei näherer Untersuchung mit den Krystallen, welche der ätherische Auszug geliefert hatte, in jeder Beziehung ein so auffallend ähnliches Verhalten, dass ich zu der Annahme gelangte, es seien die auf so verschiedene Weise erhaltenen Körper identisch, und der Unterschied in dem Schmelzpunkte, sowie die schlechte Uebereinstimmung, der durch die Elementaranalyse gefundenen Werthe, sei nur auf eine ungenügende Reinheit ersterer Krystalle zurückzuführen.

Hiervon ausgehend löste ich bezeichnete Nadeln nochmals in wenig Wasser, schüttelte die Lösung mit Aether aus und krystallisirte sodann, den beim Verdunsten des

Aethers bleibenden Rückstand, so lange aus Wasser um, bis der Schmelzpunkt der sich bildenden Krystalle bei 165° constant blieb.

Ein jetzt angestellter Vergleich zeigte, ausser gleichem Schmelzpunkte völlige Uebereinstimmung in Form und Löslichkeit; ja auch die Elementaranalyse führte zu so gut übereinstimmenden Zahlen, sodass dadurch jeder Zweifel über eine Verschiedenheit beider Substanzen beseitigt wurde.

0,3012 gr Substanz ergaben { 0,1166 H^2O = 0,012957 H
0,5885 CO^2 = 0,1596 C

0,1556 „ „ „ { 0,0591 H^2O = 0,006566 H
0,3006 CO^3 = 0,08198 C.

H : 4,32 — 4,22
C : 52,98 — 52,69.

Die Gesammtausbeute betrug 30%.

Wie ich im Vorstehenden besonders hervorgehoben habe, war vor der Oxydation der Lösung des Berberins Kalihydrat beigegeben worden; die erhaltene Säure hatte sich somit durch Oxydation des Berberins mittelst übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung gebildet. Um nun festzustellen, wie sich in neutraler Lösung die Umsetzung vollziehe und um nachzuweisen, ob auch in diesem Falle eine gleich grosse Ausbeute obiger Säure erhalten werde, oder ob hier, ähnlich wie bei dem Chinin, durch das übermangansaure Kalium ein Theil der zuerst entstandenen Producte wieder zerstört werde, oxydirte ich weitere 20 gr Berberin ohne Zusatz von Kalihydrat, sonst genau in derselben Weise, wie ich erstere Operation ausgeführt habe.

Ein Unterschied in der Einwirkung konnte nicht wahrgenommen werden, die angewendeten 20 gr Berberin erforderten zu ihrer vollständigen Oxydation wieder 120 gr übermangansauren Kaliums und lieferten von derselben Säure 6 gr an Ausbeute.

Eine ohne Anwendung von Wärme ausgeführte Oxydation hingegen beanspruchte eine weit grössere Menge von übermangansaurem Kalium, war erst nach 48 Stunden vollendet und führte zu schlechteren Resultaten. Während die Ausbeute der betreffenden Säure weit ge-

ringer war, wurden hierbei grössere Mengen von Körpern mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte, wie Kohlensäureanhydrid und Oxalsäure gebildet, was sich ja auch durch die längere Dauer der Einwirkung, sowie durch den Mehrverbrauch von übermangansaurem Kalium leicht erklären lässt.

Haben nun vorstehende Untersuchungen zur Genüge bewiesen, dass bei der beschriebenen Oxydation des Berberins mit übermangansaurem Kalium neben reichlichen Mengen von Kohlensäureanhydrid und etwas Oxalsäure als Hauptprodukt nur eine organische Säure und zwar eine stickstofffreie gebildet wird, so war ich jetzt in erster Linie weiter darauf bedacht, mir über den Verbleib des Stickstoffes eine Aufklärung zu verschaffen. Bei einer zu diesem Zwecke nochmals vorgenommenen Oxydation, constatirte ich durch Untersuchung der entweichenden Dämpfe, dass bei derselben kein Ammoniak gebildet wird; da aber in der restirenden Flüssigkeit sich Salpetersäure durch alle hierzu verwendbaren Reagentien sicher und scharf in beträchtlicher Menge nachweisen liess, so glaube ich auch annehmen zu dürfen, dass aller im Berberin enthaltener Stickstoff bei diesem Prozesse in Salpetersäure übergeführt wird.

Beim Verarbeiten von Mutterlaugen von denjenigen Krystallen, welche der ätherische Auszug geliefert hatte, erhielt ich noch eine andere, ebenfalls stickstofffreie, aber in regulären Octaëdern krystallisirende Säure, deren Schmelzpunkt bei 168° liegt. Die Menge jedoch, welche ich von derselben aus den angewendeten 60 gr Berberin erzielte, war eine so geringe, dass sie ausser zur Bestimmung des Schmelzpunktes und der Untersuchung auf Stickstoffgehalt nur zu einer Elementaranalyse ausreichte, deren Resultate ich anbei, ohne mir ein weiteres Urtheil über den Charakter dieser Säure zu erlauben, folgen lasse.

0,3852 gr verloren bei 100° 0,0391 gr entsprechend 10,1 % H^2O

0,2985 gr ergaben $\begin{cases} 0{,}1209 \text{ gr } H^2O \\ 0{,}5645 \text{ gr } CO^2 \end{cases}$ entsprechend $\begin{matrix} 4{,}5\ \%\ H \\ 51{,}54\ \%\ C \end{matrix}$

Vor mir ist es schon Hlasiwetz und von Gilm gelungen, aus dem Berberin stickstofffreie Säuren zu gewinnen. Diese Forscher haben durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Berberin zwei Säuren erhalten, von welchen die

eine wahrscheinlich der Opiansäure, die andere der Protocatechusäure homolog ist. Erstere von diesen Säuren kann mit der von mir dargestellten schon deshalb nicht in Einklang gebracht werden, weil sie nur äusserst schwer in Aether löslich ist. Bei letzterer dagegen kann, trotzdem in den physikalischen Eigenschaften derselben eine grosse Aehnlichkeit mit der meinen obwaltet, — sie soll ebenfalls in farblosen Nadeln, die sich leicht in Aether, Alkohol und warmem Wasser lösen, krystallisiren, — doch von einer Uebereinstimmung keine Rede sein, da die prozentische Zusammensetzung, welche Hlasiwetz und v. Gilm für ihre Säure ermittelt und welche sie durch die Formel $C_8H_8O_4 + H^2O$ ausgedrückt haben, sowie auch das Verhalten, welches dieselbe gegen Eisenchlorid, weinsaures Ammonium und salpetersaures Silberoxyd zeigt, wesentliche Unterschiede von meiner Säure aufweist.

Ich habe somit eine als Zersetzungsproduct des Berberins bis jetzt unbekannte Säure erhalten.

Die Salze, welche ich mir zum näheren Studium dieser Säure darstellte, lieferten nicht allein den Beweis für die Richtigkeit der von mir angenommenen Formel, sondern sie zeigten auch, dass ihr der Charakter einer zweibasischen Säure zukommt.

Silbersalz. $C_{10}H_8O_6Ag_2$.

Das Silbersalz lässt sich am besten auf folgende Weise erhalten.

Die gesättigte, kalte Lösung der Säure in Wasser neutralisire man vorsichtig mit Ammoniak und füge derselben im geringen Ueberschusse eine ebenfalls concentrirte Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd zu. Den hierdurch hervorgerufenen weissen Niederschlag sammele man sodann unverzüglich auf einem feuchten Filter und wasche ihn schnell, unter Anwendung von möglichst wenig kaltem Wasser, so lange aus, bis sich im Filtrate keine Spur von Salpetersäure mehr vorfindet. Hierauf befreie man ihn von der anhaftenden Flüssigkeit durch Pressen zwischen Filtrirpapier und trockne bei 100°. Ist während der Operation die Einwirkung des Lichtes sorgfältig vermieden und der Nieder-

schlag nach dem Auswaschen ohne Zeitverlust zur Trockne gebracht worden, so stellt auch das gebildete Silbersalz ein rein weisses, amorphes Pulver dar, konnte hingegen nicht durchweg im Dunkeln gearbeitet werden, oder war ein längeres Verbleiben des Niederschlages in feuchtem Zustande nicht zu vermeiden, so wird das Salz auch stets eine mehr oder minder intensive Graufärbung zeigen. In Wasser ist das Silbersalz fast unlöslich, leicht dagegen in Ammoniak. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet es sich krystallinisch ab und liefert dann nach dem Trocknen eine glänzende leichte Masse.

Die Elementaranalyse desselben führte zu folgenden Zahlen:

1) 0,3511 gr Substanz lieferten { 0,0537 H^2O = 0,005967 H ; 0,3471 CO^2 = 0,09466 C } + 0,17165 Ag

2) 0,183 gr lieferten 0,0899 Ag + { 0,0291 H^2O = 0,003233 H ; 0,1801 CO^2 = 0,049114 C }

3) 0,24 gr „ 0,1175 Ag + { 0,0384 H^2O = 0,06451 C ; 0,2365 CO^2 = 0,004266 H }

4) 0,2461 gr „ 0,1211 Ag + { 0,0399 H^2O = 0,004433 H ; 0,2425 CO^2 = 0,066136 C }

5) 0,21625 gr „ 0,1061 Ag + { 0,0356 H^2O = 0,003844 H ; 0,2157 CO^2 = 0,058827 C }

6) 0,1329 gr „ 0,0649 Ag
7) 0,1745 gr „ 0,08561 Ag } direct geglüht.

8) 0,15055 gr „ 0,0978 Ag Cl = 0,073605 Ag

In 100 Theilen

Gefunden

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
H.	1,69—	1,76—	1,78—	1,80—	1,77			
C.	26,96—	26,84—	26,88—	26,87—	27,2			
Ag	48,89—	49,12—	48,96—	49,2—	49,06—	48,83—	49,07—	48,89

Berechnet für $C_{10}H_8O_6Ag_2$

H 1,818 — C 27,27 — Ag 49,1

Baryumsalz. $C_{10}H_8O_6Ba$.

Das Baryumsalz stellt ein krystallinisches, weisses Pulver dar, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer in Wasser auflöst; es enthält kein Krystallwasser.

Zu seiner Darstellung neutralisirte ich eine Lösung der Säure genau mit schwachem Barytwasser und liess die Flüssigkeit dann über Schwefelsäure verdunsten. Das sich ausscheidende Pulver reinigte ich durch Umkrystallisation aus Wasser; nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° führte die Baryumbestimmung desselben zu folgenden Daten:

0,3106 gr Substanz lieferten 0,198 $BaSO^4$ = 0,11629 Ba
0,2741 gr „ „ 0,1738 „ = 0,1022 Ba

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8O_6Ba$
Ba 37,4—37,28.	37,84

Nachdem ich nun durch die Analysen, welche ich mit der Substanz selbst, sowie mit ihren beiden Salzen vorgenommen, die feste Ueberzeugung erhalten hatte, dass die durch Oxydation mittelst übermangansaurem Kalium aus dem Berberin erhaltene Säure zweibasisch sei und dass die Zusammensetzung derselben der Formel $C_{10}H_{10}O_6 + 2H^2O$ entspreche, suchte ich mich zu vergewissern, ob sie sich nicht mit einer schon bekannten Säure indentificiren lasse.

Durch die Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. Schmidt wurde ich auf die zweibasische Hemipinsäure aufmerksam gemacht, deren Schmelzpunkt zwar abweichend von dem meiner Säure auf 180° angegeben wird, welcher jedoch dieselbe empirische Formel $C_{10}H_{10}O_6 + {}^1/_2$ bis $2{}^1/_2$ H^2O zukommt und welche ebenfalls in farblosen Nadeln, die in Aether, Weingeist und warmem Wasser leicht löslich sind, krystallisirt. — Ferner werden, nach den bis jetzt vorliegenden Angaben, noch folgende Eigenschaften der Hemipinsäure zugeschrieben, durch welche sich dieselbe besonders auszeichnet.

1) Eine Stunde lang auf 180° erhitzt und dann aus Alkohol krystallisirt, geht sie unter Abspaltung von Wasser in das bei 166—167° schmelzende Hemipinsäureanhydrid über, das glänzende Nadeln bildet.

2) Mit der sechs- bis siebenfachen Menge Aetzkali und wenig Wasser auf 200—220° erhitzt, wobei die Temperatur nach etwa fünfzehn Minuten auf 235—240° gesteigert werden soll, wird sie in Protocatechusäure umgewandelt.

3) In absolutem Alkohole gelöst, lässt sie sich durch Einleitung von trocknem Chlorwasserstoffgase in Aether-

hempinsäure überführen, welche dann aus der Lösung in Büscheln voluminöser Nadeln zu erhalten ist, die wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter löslich in heissem Wasser sind, zu einer stark sauren Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 132°, aber unter Wasser wird sie schon beim Sieden desselben zu einer farblosen Flüssigkeit.

Diese Eigenschaften der Hemipinsäure benutzte ich nun, um den Nachweis zu führen, ob die beiden Säuren nur isomer, aber ob sie identisch seien; denn ging meine Säure in den angeführten Fällen nicht die bemerkenswerthen Veränderungen ein, so war damit auch die Gewissheit gegeben, dass trotz der gleichen procentischen Zusammensetzung die beiden Körper in Wirklichkeit von einander verschieden seien.

Dem Unterschiede im Schmelzpunkte legte ich keine Wichtigkeit bei, weil man auch bei der Hemipinsäure denselben zuweilen um 10 bis 15° niederer gefunden hat, annehmend, dass diese Schwankung einem kleinen Gehalte von Methylnormeconin zuzuschreiben sei.

I. Beim vorsichtigen Erhitzen der Säure in einem Reagircylinder unter vorsichtiger Steigerung der Temperatur entstand bei 165°, ihrem Schmelzpunkte, eine hellgelbe Flüssigkeit, die sodann weiter eine Stunde lang im Schwefelsäurebade auf 180° gebracht wurde. Ein Theil der Säure sublimirte hierbei in langen spiessförmigen Nadeln, während die grössere Menge, nach dem Erkalten scheinbar unverändert, eine compacte Krystallmasse darstellte. Letztere lieferte indessen, von dem Sublimate sorgfältig getrennt, beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohole glänzende Nadeln, die kein Krystallwasser enthielten, sich schwer zu einer stark fluorescirenden Flüssigkeit in Alkohol lösten und deren Schmelzpunkt bei 167° lag. Die Elementaranalyse derselben führte zu folgenden Daten, welche mit Hemipinsäureanhydrid $C_{10}H_8O_5$ gut übereinstimmen.

0,2497 gr Substanz lieferten $\begin{cases} 0{,}0863\,H^2O = 0{,}00959\,H \\ 0{,}5023\,CO^2 = 0{,}13699\,C \end{cases}$

0,1609 „ „ „ $\begin{cases} 0{,}0574\,H^2O = 0{,}00638\,H \\ 0{,}3246\,CO^2 = 0{,}088527\,C \end{cases}$

Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_8O_5$
3,84 — 3,96	H	3,67
54,86 — 55,02	C	55,1

II. Einen Gramm der Säure, vermischt mit sieben Gramm möglichst reinem Aetzkali, erhitzte ich nach Zusatz von wenig Wasser, während 15 Minuten auf 215°, liess dann für weitere 5 Minuten die Temperatur bis zu 240° steigen. Die Masse, welche während dem Erhitzen ein lebhaftes Schäumen zeigte, säuerte ich nach dem Erkalten schwach mit Schwefelsäure an, schüttelte mit Aether aus und krystallisirte den beim Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand aus Wasser um. Die spärlich anschiessenden Krystalle waren gelb gefärbt, wurden jedoch durch mehrere Umkrystallisationen farblos und erwiesen sich als unveränderte Säure. Das graue Pulver hingegen, welches beim Eindampfen der Mutterlauge resultirte, bestand zum grössten Theile aus Protocatechusäure, die sich durch die charakteristische Eisenreaction leicht nachweisen liess, wenn es mir auch nicht gelingen wollte, dieselbe in vollständig reinem Zustande zu isoliren.

III. Bei Ausführung des dritten Versuches leitete ich in eine gut gekühlte Lösung der Säure in absolutem Alkohole bis zur vollständigen Sättigung, durch Schwefelsäure getrocknetes, Chlorwasserstoffgas ein und dampfte dann im Wasserbade auf ein kleines Volumen ab. Beim Erkalten schieden sich kleine zarte Nadeln in reichlicher Menge aus, die ich zur weiteren Reinigung nochmals aus Alkohol umkrystallisirte. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 131° er stimmte somit, wie auch die übrigen Eigenschaften, genau mit denjenigen der Aetherhemiginsäure $C_{10}H_9O_6C_2H_5$ überein. Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

0,3198 gr Subst. ergaben	0,151 H^2O	= 0,016778 H
	0,6602 CO^2	= 0,18005 C
0,1455 „ „ „	0,0719 H^2O	= 0,007989 H
	0,2993 CO^2	= 0,08163 C

In 100 Theilen

gefunden	berechnet für $C_{10}H_9O_6 . C_2H_5$
H: 5,24—5,45, C: 56,3—56,07	H: 5,51 C: 56,69

Aus den Resultaten dieser Versuche geht also hervor, dass aus dem Berberin durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium neben Kohlensäureanhydrid, Oxalsäure und der noch nicht näher bestimmten, in Octaëdern krystallisirenden Säure, als Hauptprodukt eine zweibasische, stickstofffreie Säure erhalten wird, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_6+2H_2O$ hat und die trotz dem Unterschiede, welcher sich in den Schmelzpunkten gezeigt, als identisch mit der Hemipinsäure angesprochen werden muss.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Schmidt, für das rege Interesse, welches er stets meiner Arbeit gewidmet, sowie für die Unterstützung, die er mir während der Ausführung derselben jederzeit hat zu Theil werden lassen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Halle a. S., Universitäts-Laboratorium, Mai 1883.